

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-97785

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月23日

C 10 L 1/32

C

6958-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 劣化したO/W型超重質油エマルジョン燃料の再生方法

⑯ 特 願 平1-236080

⑰ 出 願 平1(1989)9月12日

⑱ 発 明 者 森 山 登 和歌山県和歌山市六十谷1223-14
⑲ 発 明 者 開 昭 夫 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内
⑳ 発 明 者 徳 田 君 代 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内
㉑ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
㉒ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
㉓ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

劣化したO/W型超重質油エマルジョン
燃料の再生方法

2. 特許請求の範囲

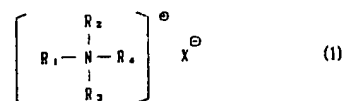
1. ポンプ輸送が困難なほど粘性が高く、流動性の液体として取扱いができないほど劣化したO/W型超重質油エマルジョン燃料100重量部に対し、下記(i)～(ix)で示される群から選ばれるカチオン又は/及び両性界面活性剤を0.01～2重量部添加し、軽い攪拌によって粘度を低下させた後、下記(1)～(VII)で示される群から選ばれるHLB 2～16のノニオン界面活性剤をエマルジョン燃料100重量部に対し、0.01～2重量部添加して流動性の良好なエマルジョン燃料を製造することを特徴とする劣化したO/W型超重質油エマルシ

ン燃料の再生方法。

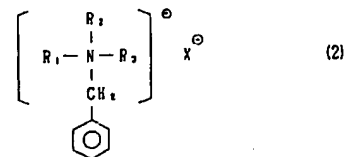
<カチオン又は/及び両性界面活性剤>

(i) 炭素数4～18のアルキル又は/及びアル

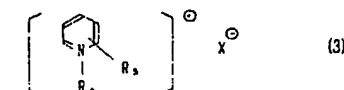
ケニルアミンを無機酸又は有機酸で中和したアルキル又は/及びアルケニルアミン塩。
(ii) 下記式(1)～(3)で表される第4級アンモニウム塩。



(但し、R₁、R₂、R₃、R₄は炭素数1～18のアルキル又はアルケニル基、X[⊖]は対アニオンである。)

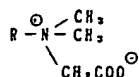


(但し、R₁、R₂、R₃及びX[⊖]は前記と同じ意味を有する。)



(但し、R、は炭素数8～18のアルキル又はアルケニル基、R、はH又はメチル基、X[⊖]は前記と同じ意味を有する。)

(iii) 次式で表されるアルキルベタイン、



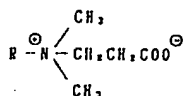
(但し、R は炭素数8～18のアルキル又はアルケニル基である。)

(iv) 次式で表されるアルキルアミノオキサイド、



(但し、R は前記と同じ意味を有する。)

(v) 次式で表されるアルキルアラニン、



(但し、R は前記と同じ意味を有する。)

(vi) 次式(4)又は(5)で表されるポリアミート、



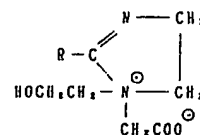
(但し、R は前記と同じ意味を有し、Y、Y' はそれぞれ式 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-$ (nは1～50) で表されるオキシエチレン鎖である。)

(vii) 次式(6)又は(7)で表されるポリアミン塩、



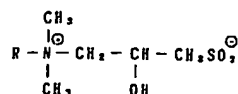
(但し、R は前記と同じ意味を有し、X[⊖]は無機酸又は有機酸である。)

(viii) 次式で表されるイミダゾリン型両性界面活性剤、



(但し、R は前記と同じ意味を有する。)

(ix) 次式で表されるスルホベタイン型両性界面活性剤、



(但し、R は前記と同じ意味を有する。)

<HLB 2～16のノニオン界面活性剤>

(I) フェノール性水酸基を有する化合物のアルキレンオキシド付加物。ただし、アルキレンオキシドはエチレンオキシド又は/及びプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。

(II) フェノール性水酸基を有する化合物のホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物。縮合度の平均は1.2～100、アルキレンオキシドはエチレンオキシド又は/及びプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。

(III) 炭素数2～50の一価の脂肪酸アルコール及び/又は脂肪酸アミンのアルキレンオキシド付加物。アルキレンオキシドはエチレンオキシド又は/及びプロピレンオキシド、

ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。

(IV) エチレンオキシドとプロピレンオキシド又は/及びブチレンオキシド、スチレンオキシドのブロック又はランダム付加重合物。

(V) 多価アルコール、又はそれら多価アルコールと炭素数8～18の脂肪酸とのエステルのアルキレンオキシド付加物。アルキレンオキシドはエチレンオキシド又は/及びプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。

(VI) 複数個の活性水素を有する多価アミンのアルキレンオキシド付加物。アルキレンオキシドはエチレンオキシド又は/及びプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。

(VII) トリグリセライド型油脂1モルと、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ソルビトール、蔗糖、

エチレングリコール、分子量1000以下のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、分子量1000以下のポリプロピレングリコールからなる群から選ばれた1種又は2種以上の多価アルコール及び/又は水0.1～5モルとの混合物に、アルキレンオキシドを付加反応させた生成物。アルキレンオキシドはエチレンオキシド又は/及びプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシドである。

2. ポンプ輸送が困難なほど粘性が高く、流動性の液体として取扱いができないほど劣化したO/W型超重質油エマルジョン燃料100重量部に対し、請求項1記載の(i)～(ix)で示されるカチオン又は/及び両性界面活性剤(以下、イオン性界面活性剤と略記する)と、請求項1記載の(Ⅰ)～(Ⅶ)で示されるHLB2～16のノニオン界面活性剤の両者を、イオン性界面活性剤/ノニオン性界面活性剤の重量比=100/10～100/1000、イオン性界面

燃料として使用するには、280～300℃などの高温にしないと、ハンドリングや霧化などで問題があり、また配管などの閉塞のトラブルを起こし易く、大変、使いにくい燃料である。最近、この取り扱いが困難な超重質油を水に乳化してその粘性を水に近い粘性にする試みがなされている。その場合、水に乳化した超重質油のエマルジョン燃料を安定状態に長く保つためには界面活性剤が重要な働きをすることが知られている。

熱力学的にエマルジョンは不安定な系であり、時間の経過と共に壊れていく。前記の超重質のエマルジョン燃料も長時間の貯蔵時や船輸送時に部分的にエマルジョンが壊れており、即ち、劣化しており、そのまま燃焼すると未燃分が多いなど燃焼上、好ましくないことが多い。また、劣化がすすむと、流動性が低下し、流動性の液体としての取り扱いができないほど粘性が高くなり、ポンプ輸送が困難になる。そのため、燃焼する前に劣化した超重質油エマルジョン燃料

活性剤とノニオン界面活性剤の総添加量がエマルジョン燃料100重量部に対して、0.05～3重量部となるように添加し、攪拌することとを特徴とする劣化したO/W型超重質油エマルジョン燃料の再生方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は劣化したO/W型(水中油滴型)超重質油エマルジョン燃料の再生方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

石油、石炭及びLNGに含まれない化石燃料資源として、オイルサンド、ピチューメン類などが埋蔵量が多いことから非常に注目されている。また、石油系でもナフサなどの蒸留、留出油分を除いたアスファルト又はその熱処理残渣類は多量にあまっている状態である。これらの超重質油は通常減圧蒸留残分である420～450℃以上の重質留分を約60～70%以上含有する油状物質で、そのままでは流動しないか、又は数万センチポイズ以上の高粘性を有している。そのため、

を流動性が良好で、未燃分の少ない燃料につくりなおす、即ち、再生することが大切である。

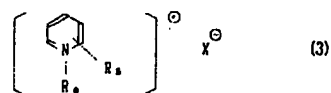
(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、劣化した超重質油エマルジョン燃料を燃料に適するように作り直す、即ち、再生する方法を見出し、本発明を完成した。特に、本発明はポンプ輸送が困難なほど粘度が高く、流動性の液体として取扱いができないほど劣化したO/W型超重質油エマルジョン燃料の再生に適した方法である。

即ち、本発明は、ポンプ輸送が困難なほど粘性が高く、流動性の液体として取扱いができないほど劣化したO/W型超重質油エマルジョン燃料100部(重量基準、以下同じ)に対し、下記(i)～(ix)で示される群から選ばれるカチオン又は/及び両性界面活性剤を0.01～2部、好ましくは0.08～0.6部添加し、軽い攪拌によって粘度を低下させた後、下記(Ⅰ)～(Ⅶ)で示される群から選ばれるHLB(親水性親油性バランス)

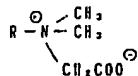
2~16のノニオン界面活性剤をエマルジョン燃料100部に対し、0.01~2部、好ましくは0.1~1部添加して流動性が良好で、高温、例えば80~90℃の温度で十分な霧化が可能なエマルジョン燃料を製造することを特徴とする劣化したO/W型超重質油エマルジョン燃料の再生方法を提供するものであり、更に本発明は下記の(i)~(ix)で示される群から選ばれるカチオン又はノ及び両性界面活性剤(以下、イオン性界面活性剤と略記する)と、下記の(1)~(VI)で示される群から選ばれるHLB 2~16のノニオン界面活性剤の両者をイオン性界面活性剤/ノニオン性界面活性剤の重量比100/10~100/1000、好ましくは100/100~100/400、イオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤の総添加量がエマルジョン燃料100部に対し、0.05~3部、好ましくは0.3~1.5部となるように添加し、攪拌することを特徴とする、流動性が良好で、高温、例えば80~90℃の温度で十分な霧化が可能なエマルジョン燃料を再生する方法を提供する

(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び X^\ominus は前記と同じ意味を有する。)



(但し、 R_1 は炭素数8~18のアルキル又はアルケニル基、 R_2 はH又はメチル基、 X^\ominus は前記と同じ意味を有する。)

(iii) 次式で表されるアルキルベタイン。



(但し、 R は炭素数8~18のアルキル又はアルケニル基である。)

(iv) 次式で表されるアルキルアミノオキサイ
ド。

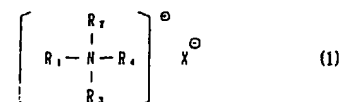


ものである。

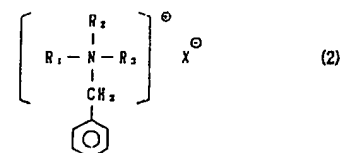
<カチオン又はノ及び両性界面活性剤>

(i) 炭素数4~18のアルキル又はノ及びアルケニルアミンを塩酸、酢酸等の無機酸又はプロピオン酸等の有機酸で中和したアルキル又はノ及びアルケニルアミン塩。

(ii) 下記式(1)~(3)で表される第4級アンモニウム塩。

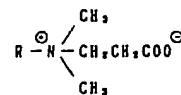


(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は炭素数1~18のアルキル又はアルケニル基、 X^\ominus は塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲンイオン、エチル硫酸イオン、酢酸イオン等の対アニオンである。)



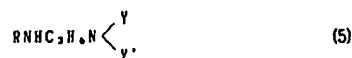
(但し、 R は前記と同じ意味を有する。)

(v) 次式で表されるアルキルアラニン。



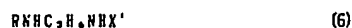
(但し、 R は前記と同じ意味を有する。)

(vi) 次式(4)又は(5)で表されるポリアミート。



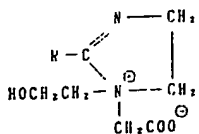
(但し、 R は前記と同じ意味を有し、 Y 、 Y' はそれぞれ式 $-(C_2H_4O)_n-H$ (n は1~50、好ましくは3~10)で表されるオキシエチレン鎖である。)

(vii) 次式(6)又は(7)で表されるポリアミン塩。



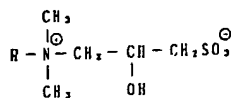
(但し、 R は前記と同じ意味を有し、 X^+ は塩酸、酢酸等の無機酸又はプロピオン酸等の有機酸である。)

(vi) 次式で表されるイミダゾリン型両性界面活性剤。



(但し、R は前記と同じ意味を有する。)

(ix) 次式で表されるスルホベタイン型両性界面活性剤。



(但し、R は前記と同じ意味を有する。)

＜HLB 2～16のノニオン界面活性剤＞

(1) フェノール、クレゾール、プチルフェノール、ニルフェノール、ジニルフェノール、ドデシルフェノール、パラクミルフェノール、ビスフェノールA などのフェノール性水酸基を有する化合物のアルキレンオキシド付加物。但し、アルキレンオキシドはエチレンオキシ

ド又は／及びプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。

(1) アルキルフェノール、フェノール、メタクレゾール、スチレン化フェノール、ベンジル化フェノールなどのフェノール性水酸基を有する化合物のホルマリン縮合物のアルキレンオキシド付加物。縮合度の平均は1.2~100、好ましくは2~20、アルキレンオキシドはエチレンオキシド又はノ及びプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。

(Ⅲ)炭素数2~50の一価の脂肪族アルコール及び／又は脂肪族アミンのアルキレンオキシド付加物。アルキレンオキシドはエチレンオキシド又は／及びプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。

(IV) エチレンオキシドとプロピレンオキシド又はノ及びブチレンオキシド、スチレンオキシドのブロック又はランダム付加重合物。

(V) グリセリン、トリメチロールプロパン、ベ

ンタエリスリトール、ソルビトール、蔗糖、
ポリグリセリン、エチレングリコール、ポリ
エチレングリコール、プロピレングリコール、
ポリプロピレングリコールなどの多価アルコ
ール、又はそれら多価アルコールと炭素数8
～18の脂肪酸とのエステル、アルキレンオキ
シド付加物。アルキレンオキシドはエチレン
オキシド又は／及びプロピレンオキシド、ブ
チレンオキシド、スチレンオキシドである。

(VI) エチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ポリエチレンジアミン（分子量 600～1万）などの複数個の活性水素を有する多価アミンのアルキレンオキシド付加物。アルキレンオキシドはエチレンオキシド又は/及びプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。

(V) トリグリセライド型油脂-1-モルとマ-グーリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、蔗糖、エチレングリコール、分子量1000以下のポリエチレン

グリコール、プロピレングリコール、分子量 1000 以下のポリプロピレングリコールからなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の多価アルコール及び／又は水 0.1 ～ 5 モルとの混合物に、アルキレンオキシドを付加反応させた生成物。アルキレンオキシドはエチレンオキシド又は／及びプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。

本発明において、上記イオン性界面活性剤はエマルジョン燃料の粘度を下げる作用が大きく、ノニオン界面活性剤はエマルジョン粒子が凝集、合一してゆくの妨げる作用があり、前記の配合比で両者をエマルジョン燃料に配合することにより最も優れた効果を示す。

またイオン性界面活性剤の作用はpHの影響が大きく、pH 3付近で最もすぐれた性能を示す。

尚、本発明において、攪拌は効率の良い攪拌手段ならば、どのような方法でも良いし、2つ以上の方法の組み合わせでも良い。特に高剪断型の攪拌装置が好ましい。例えば、ラインミキ

特開平3-97785 (6)

サー、矢羽根タービン翼、プロペラ翼、ブルマージン型翼、パドル翼などが使用できる。高剪断力とは1100/秒以上の剪断力を指す。

本発明で超重質油と呼んでいる油は高温に加温しないと流動しない下記の油が含まれる。

- (1) 石油系アスファルト類及びその油の混合物。
- (2) 石油系アスファルト各種処理物、その中間製品、残渣、及びそれらの油混合物。
- (3) 高温で流動しない高流動点油あるいは原油。
- (4) 石油系タールピッチ及びその油混合物。
- (5) ビチューメン類。

(実施例)

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

800mlのSUS容器に重度の劣化したO/W型超重質油エマルジョン燃料の300gを採取し、加熱浴中に浸し、60℃に加温する。所定量のイオン性界面活性剤を添加し、パドル型攪拌翼で300rpmで5分間攪拌する。更にTKホモミキサーで6000

rpmで2分間高剪断攪拌を行う。このエマルジョン燃料に、更に所定量のノニオン界面活性剤を添加し、スパチュラーでかきまぜた後、再度TKホモミキサーで攪拌し、60℃の恒温槽中に入れ粘度を測定した。エマルジョン燃料の一部は50℃で保温し、取り出して、100メッシュの篩の通過量を測定した。粘度は芝浦システム製ビスメトロンVS-A1型、No 2、ローター60rpmで測定し、篩通過量は50℃の雰囲気中でφ70mmの100メッシュのステンレス製篩に約10gの試料をのせ、10分後の篩残量を測定し算出した。

結果を表1に示した。

尚、上記の界面活性剤はイオン性界面活性剤とノニオン界面活性剤を別々に添加した場合を記したが、イオン性界面活性剤の代わりに、イオン性界面活性剤とノニオン界面活性剤の配合品を添加し、これをTKホモミキサーで6000rpmで2分間高剪断攪拌を行い、上記と同じ条件で粘度と篩通過量を測定した。

上記の重度の劣化したO/W型超重質油エマル

ジョン燃料は、中東石油系アスファルト（針入度60～80）又はアサバスカビチューメン（軟化温度12.5℃、カナダ産）100部にポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（HLB 15.5）1.0部を加え、75℃の温度で特殊機化工製、TKホモミキサー（低粘度攪拌翼付）により攪拌し、エマルジョン燃料を製造し、50℃で1ヶ月保存したものである。エマルジョン燃料の粘度は製造直後500c.P.が1ヶ月後には7000c.P.となる。

評価は◎>○>△>×の順に良好である。

表 1

テスト番号	アスファルト濃度 (%)	界面活性剤とその添加量 (%)	製造時の物性		総合評価
			粘度 (c.P. 60℃)	篩(100メッシュ)通過量 (%)	
1	73	界面活性剤無添加 0.00%	6,500	0	×
2	73	ドデシルジメチルベ タインNa塩 (pH3) / ポリオキシエチレン ノニルフェニルエー テル (HLB 12.4) (重 量比1/4)で両者の和 を次のように変化した系			
		0.10%	2,800	3	△
		0.30	350	53	◎
		0.90	280	77	◎
		1.50	240	78	◎
		2.00	800	24	△
3	73	ドデシルジメチルベ タインNa塩 (pH5) / ポリオキシエチレン ノニルフェニルエー テル (HLB 12.4) (重 量比1/4)で両者の和 を次のように変化した系			
		0.10%	2,700	3	△
		0.30	360	55	◎
		0.90	250	80	◎
		1.50	220	78	◎
		3.00	830	22	△

表1のつづき

テスト 番号	アスファルト 濃度 (%)	界面活性剤と その添加量 (%)	製造時の物性		総合 評価
			粘度 (c.P. 50°C)	篩(100メッシュ)通過 量 (%)	
4	73	ドデシルジメチルベ タインNa塩 (pH3)/ 牛脂とグリセリン混 合物(1/0.5モル比) の酸化エチレンノ ニル(ULB 12.4) (重量 比1/4)で両者の和を 次のように変化した系			
		0.10%	2,600	4	△
		0.30	330	55	○
		0.90	240	81	◎
		1.50	210	82	△
5	73	ドデシルジメチルベ タインNa塩 (pH3)/ ポリオキシエチレン ノニルフェニルエー テル(ULB 12.4)の両 者の和が0.90%と して、両者の重量比 を次のように変化した系			
		1/0.5	220	14	△
		1/1	260	64	○
		1/4	280	60	◎
		1/6	850	21	△

表3の結果から、実施例1と同様にパイロ
ット規模装置による劣化エマルジョンの連続再生
でも十分な効果が認められた。

表 2 再生の機械条件

再 生	機 械 条 件					
	エマルジョン 量 (kg)	温 度 (°C)	循環流量 (m ³ /hr)	循環回数 (回)	タンク攪拌機 回転数 (rpm)	L/M 回転数
再生1	20000	50	2	3	20	2800
再生2	20600	50	2	3	6	2000

表 3 再生結果

エマル ジョン 劣化 割合	再 生	アスファ ルト濃度 (%)	添 加 剤	エマルジョン性状		評価
				粘 度 (c.p. 50°C)	100 %篩 通過量 (X, 50°C)	
重 度	再生前	73	—	8000	0	×
	再生1	73	混合添加 アンヒトール248/ エマルゲン909 (0.3%/0.6%)	220	78	◎
	再生2	73	2段階添加 アンヒトール248/ エマルゲン909 (0.3%/0.6%)	200	83	◎

実施例2

劣化エマルジョンの再生を第1図と第2図に
示した再生装置によりパイロット規模で実施し
た。

第1図の再生装置を使った再生は、貯蔵タン
ク2中で50℃に加温された劣化エマルジョン1
を循環ポンプ5で定量供給し、添加剤6を加え、
スタティックミキサー7で予混合後、ラインミ
キサー8で高剪断攪拌を行う方法による。

又、第2図の再生装置は、添加剤を6、6'の
2段階に分け添加するために、スタティックミ
キサー7、7'とラインミキサー8、8'を直列に
2系統接続している。

再生の例としては、重度に劣化したエマルシ
ョンの再生を、第1図に示す再生装置により混
合添加剤を使って行ったケース(再生1)及び
第2図に示す再生装置を使って2種の添加剤を
別々に添加して再生したケース(再生2)であ
る。この再生のための機械条件を表2に示し、
添加剤条件と再生前後の性状を表3に示した。

注)

アンヒトール248(花王製) :

ドデシルジメチルベタインNa塩

エマルゲン909(花王製) :

ポリオキシエチレンノニル
フェニルエーテル (ULB 12.4)

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はそれぞれ実施例2で用い
た再生装置の略示図である。

1 : 劣化エマルジョン 2 : 貯蔵タンク

3 : 攪拌機

4 : ヒーター

5 : ポンプ

6, 6' : 添加剤

7, 7' : スタティックミキサー

8, 8' : ラインミキサー

9 : ボイラー

特開平3-97785 (8)

図 1

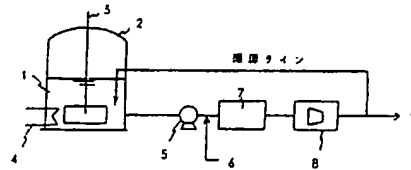
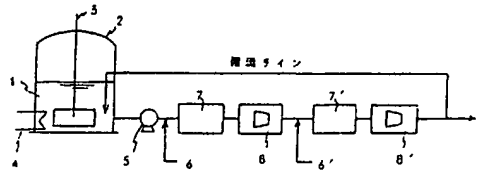


図 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.